

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173675

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

---

(51)Int.CI. C09K 11/08  
C09K 11/80  
H01L 33/00

---

(21)Application number : 2000-371118 (71)Applicant : SANKEN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.2000 (72)Inventor : TACHIIRI HIDEFUMI

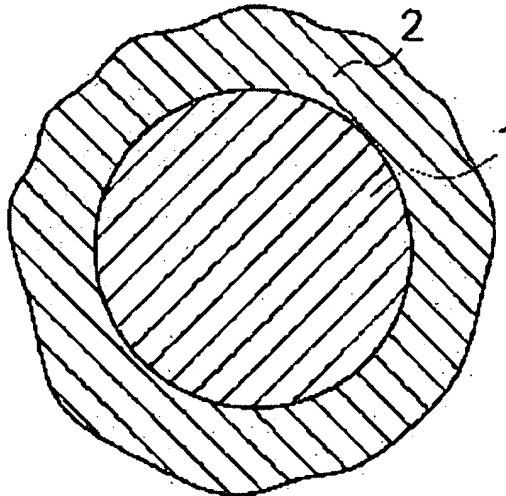
---

## (54) FLUORESCENCE PARTICLE HAVING COATED LAYER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent particle having a coated layer with environmental resistance and ultraviolet resistance.

SOLUTION: This fluorescent particle (1) has a coated layer (2) which comprises a glass such as a polymetalloxane having light transmission, etc., or a ceramic such as nitrogen silicon-based ceramic and is formed approximately on the whole surface. The fluorescent particle is provided with environmental resistance and ultraviolet resistance.



---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-173675

(P2002-173675A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 09 K 11/08

識別記号

F I

デーマート(参考)

C 09 K 11/08

C 4H001

A 5F041

11/80

CPM

11/80

CPM

H 01 L 33/00

H 01 L 33/00

N

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2000-371118(P2000-371118)

(22)出願日

平成12年12月6日(2000.12.6)

(71)出願人 000106276

サンケン電気株式会社

埼玉県新座市北野3丁目6番3号

(72)発明者 立入 英史

埼玉県新座市北野3丁目6番3号 サンケン電気株式会社内

(74)代理人 100082049

弁理士 清水 敬一

Fターム(参考) 4H001 CA01 CC03 CC04 CC05 CC06

CC11 CF01 XA08 XA13 XA39

YA58

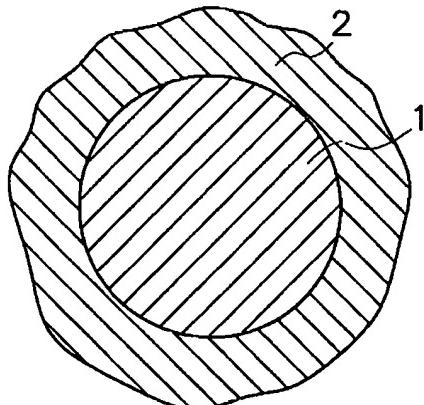
5F041 AA11 AA12 CA40 DA43 EE25

(54)【発明の名称】被覆層を有する蛍光粒子及びその製法

(57)【要約】

【課題】耐環境性及び耐紫外線性を備えた被覆層を有する蛍光粒子を得る。

【解決手段】光透過性を有するポリメタロキサン等のガラス又は窒素珪素系セラミック等のセラミックから成り且つ略全表面にわたり形成された被覆層(2)を有する蛍光粒子(1)は、耐環境性及び耐紫外線性を備えている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光透過性を有するガラス又はセラミックから成り且つ略全表面にわたり形成された被覆層を有することを特徴とする蛍光粒子。

【請求項2】 ガラスはポリメタロキサンである請求項1に記載の蛍光粒子。

【請求項3】 セラミックは窒素珪素系セラミックである請求項1に記載の蛍光粒子。

【請求項4】 光透過性を有する樹脂材中に封止された請求項1～3の何れか1項に記載の蛍光粒子。

【請求項5】 前記被覆層は、金属アルコキシドから形成されたポリメタロキサンから成る請求項1～3の何れか1項に記載の蛍光粒子。

【請求項6】 前記金属アルコキシドは、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等の单一金属アルコキシド又は $La[Al(iso-OC_3H_7)_4]_3$ 、 $Mg[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Mg[Al(sec-OC_4H_9)_4]_2$ 、 $Ni[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Ba[Zr_2(C_2H_5)_9]_2$ 、 $(OC_3H_7)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等の二金属アルコキシド若しくは多金属アルコキシドである請求項5に記載の蛍光粒子。

【請求項7】 金属アルコキシド又はセラミック前駆体を有機溶媒中に溶解してゾルを形成する工程と、

粒状の蛍光物質にゾルを噴霧して、蛍光物質の表面に金属アルコキシド又はセラミック前駆体の被膜を形成する工程と、

前記被膜を焼成して前記蛍光物質の表面にガラス又はセラミックから成る被覆層を形成する工程とを含むことを特徴とする被覆を有する蛍光粒子の製法。

【請求項8】 メタロキサン(metallocane)結合を主体として前記被覆層を形成する工程を含む請求項7に記載の被覆を有する蛍光粒子の製法。

【請求項9】 ゲル状のシロキサン(siloxane)結合を主体として前記被覆層を形成する工程を含む請求項7に記載の蛍光粒子の製法。

【請求項10】 金属アルコキシドにゾルーゲル法を施してポリメタロキサンから成る前記被覆層を形成する工程を含む請求項7～9の何れか1項に記載の蛍光粒子の製法。

【請求項11】 金属アルコキシド又は金属アルコキシドを含有する溶液をゾルーゲル法により加水分解重合してポリメタロキサンから成る前記被覆層を形成する工程を含む請求項7～10の何れか1項に記載の蛍光粒子の製法。

【請求項12】 前記金属アルコキシドは、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等の单一金属アルコキシド又は $La[Al(iso-OC_3H_7)_4]_3$ 、 $Mg[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Mg[Al(sec-OC_4H_9)_4]_2$ 、 $Ni[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Ba[Zr_2(C_2H_5)_9]_2$ 、 $(OC_3H_7)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等の二金属アルコキシド若しくは多金属アルコキシドである請求項7又は8に記載の蛍光粒子の製法。

【請求項13】 前記セラミック前駆体は、ポリシリザンである請求項7に記載の蛍光粒子の製法。

【請求項14】 前記被膜を焼成する温度は120～160℃である請求項7に記載の蛍光粒子の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、受光した光の波長を変換する蛍光粒子、特に耐紫外線又は耐熱性を備えた被覆層を有する蛍光粒子及びその製法に属する。

## 【0002】

【従来の技術】禁止帯幅(エネルギーギャップ)の大きい半導体発光素子を用いると、波長の短い可視光から紫外域又は近紫外域までの比較的短い波長で発光する半導体発光装置を実現することができる。紫外光を発生する半導体発光素子は、GaN、GaAIN、InGaN、InGaAIN等の窒素ガリウム系化合物半導体から成り、小型、低消費電力、長寿命等種々の利点を備えた新しい固体化紫外光源に利用することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、半導体発光素子は炭素、水素、酸素、窒素等の元素が網目状に結合した有機高分子化合物によって構成される樹脂封止体により被覆されるが、エポキシ系樹脂から成る外囲体となる樹脂封止体にこれら紫外線等が照射されると、有機高分子の網目が切断され、各種の光学的特性及び化学的特性が劣化することが知られている。例えばGaN(窒化ガリウム)の青色発光ダイオードチップは、波長365nm程度まで紫外線を発光するため、樹脂封止体は光強度の強い発光ダイオードチップの周囲から次第に黄変し、着色現象が発生する。このため、発光ダイオードチップが発した可視光は着色部で吸収され減衰する。更に、樹脂封止体の劣化に伴って耐湿性が低下すると共に、イオン透過性が増大するため、発光ダイオードチップ自体も劣化し、その結果、発光ダイオード装置の発光強度は相乗的に低減する。

【0004】耐熱性が低い樹脂封止体が黄変・着色するため、発光ダイオードチップから照射された光は樹脂封止体を通過する際に減衰する。例えば順方向電圧が高いGaN(窒化ガリウム)の青色発光ダイオードチップは、比較的低い順方向電流でも電力損失が大きく、作動時にチップ温度はかなり上昇する。また、樹脂は一般に高温に加熱されると次第に劣化して黄変・着色を起こすことが知られている。従ってGaNの発光ダイオードチップを従来の発光ダイオード装置に用いると、高温の発光ダイオードチップと接する部分から樹脂が次第に黄変・着色するため、発光ダイオード装置の外観品質と発光強度は次第に低下する。このように、従来の発光ダイオード装置では、選択する材料種類の減少、信頼性の低下、光変換機能の不完全性、製品価格の上昇を招來する原因となる。

**【0005】**図3は、発光ダイオードチップから照射される光の波長を蛍光物質(7a)によって変換する従来の発光ダイオード装置の断面図を示す。図3に示す発光ダイオード装置(20)では、カソード側のリードとしての外部端子(3)の凹部(3a)の底面(3b)に発光ダイオードチップ(12)が固着され、リード細線(5)により発光ダイオードチップ(12)のカソード電極はカソード側の外部端子(3)の上端部(9a)に接続される。また、発光ダイオードチップ(12)のアノード電極はリード細線(6)によりアノード側のリードとしての外部端子(4)の上端部(9b)に接続される。凹部(3a)に固着された発光ダイオードチップ(12)は、凹部(3a)内に充填され且つ蛍光物質(7a)が混入された光透過性の保護樹脂(7)により被覆される。発光ダイオードチップ(12)、カソード側の外部端子(3)の凹部(3a)及び上端部(9a)、アノード側の外部端子(4)の上端部(9b)、リード細線(5, 6)は、更に光透過性の封止樹脂(8)内に封入される。

**【0006】**発光ダイオード装置(20)のカソード側の外部端子(3)とアノード側の外部端子(4)との間に電圧を印加し、発光ダイオードチップ(12)に通電すると、発光ダイオードチップ(12)から照射される光は、保護樹脂(7)内を通り外部端子(3)の凹部(3a)の側壁(3c)で反射した後に、透明な封止樹脂(8)を通り発光ダイオード装置(20)の外部に放出される。また、発光ダイオードチップ(12)の上面から放射されて凹部(3a)の側壁(3c)で反射されずに直接に保護樹脂(7)及び封止樹脂(8)を通って発光ダイオード装置(20)の外部に放出される光もある。封止樹脂(8)の先端にはレンズ部(8a)が形成され、封止樹脂(8)内を通過する光は、レンズ部(8a)によって集光されて指向性が高められる。発光ダイオードチップ(12)の発光時に、発光ダイオードチップ(12)から照射される光は保護樹脂(7)内に混入された蛍光物質(7a)によって異なる波長に変換されて放出される。この結果、発光ダイオードチップ(12)から照射された光とは異なる波長の光が発光ダイオード装置(20)から放出される。

#### 【0007】

**【発明が解決しようとする課題】**発光ダイオードチップ(12)から発生する紫外線成分によって被覆樹脂及び蛍光体が劣化する問題がある。一般に、炭素、水素、酸素、窒素等の元素が網目状に結合した有機高分子化合物によって構成される保護樹脂(7)及び封止樹脂(8)は、紫外線が照射されると、有機高分子の繋ぎ目が切断され、各種の光学的特性及び化学的特性が劣化することが知られている。例えばGaN(窒化ガリウム)の青色発光ダイオードチップは、可視光成分以外にも波長380nm以下の紫外波長域に発光成分を持つため、被覆樹脂は光強度の強い発光ダイオードチップの周囲から次第に黄変し、着色現象が発生すると共に、発光ダイオードチップが発する可視光は着色部で吸収され減衰する。更に、被覆樹脂の劣化に伴って耐湿性が低下すると共に、イオン透過性が

増大するため、発光ダイオードチップ自体も劣化し、その結果、発光ダイオード装置(20)の発光強度は相乘的に低減する。

**【0008】**また、被覆樹脂と同様に、紫外線によって劣化する蛍光体もある。例えば、硫化亜鉛系の蛍光体は放射線や紫外線によって光分解を起こし亜鉛が遊離するいわゆる「黒化」現象を起こすことが知られている。被覆樹脂中の蛍光体が光分解を生ずると、発光ダイオード装置(20)の発光強度は著しく低下する。

**【0009】**紫外線による被覆樹脂及び蛍光体の劣化を防止するため、被覆樹脂中に紫外線吸収物質を混入する方法も考えられるが、可視光成分自体を吸収せず、被覆樹脂本来の特性に悪影響を与えない紫外線吸収物質を慎重に選定しなければならない。また、紫外線吸収物質を採用する際に、付加的に使用する材料及び作業工程が増加するので、製品価格が上昇する難点がある。

**【0010】**更に、紫外線を発する紫外線発光ダイオードチップを使用できないため、蛍光体の材料選択と発光ダイオード装置の発光特性が大きな制限を受けることも問題である。蛍光ランプ又は水銀ランプに使用する紫外線で励起される紫外線用の蛍光体は、古くから開発・改良が行われた結果、現在では様々な発光波長分布を持つ安価で光変換効率の高い数多くの蛍光体が実用化されている。紫外線発光ダイオードチップと紫外線用の蛍光体を組み合わせると、一層明るく且つ変化に富む色調の発光ダイオード装置が得られると予想される。しかしながら、紫外線により樹脂が劣化する従来の発光ダイオード装置では、紫外線発光ダイオードチップを使用できず、優れた蛍光体を利用できない。このように、従来の発光ダイオード装置では、蛍光体を樹脂中に配合すると前記問題が生じ、このため選択する材料種類の減少、信頼性の低下、光変換機能の不完全性、製品価格の上昇を招来する原因となる。

**【0011】**本発明は、耐環境性及び耐紫外線性を備えた被覆層を有する蛍光粒子及びその製法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

**【課題を解決するための手段】**光透過性を有するガラス又はセラミックから成り且つ略全表面にわたり形成された被覆層(2)を有する本発明による蛍光粒子(1)は、耐環境性及び耐紫外線性を備えている。本発明の実施の形態では、ガラスは、例えばポリメタロキサンであり、セラミックは窒素珪素系セラミックである。蛍光粒子(1)を光透過性を有する樹脂材中に封止してもよい。被覆層(2)は、金属アルコキシドから形成されたポリメタロキサンから成る。金属アルコキシドは、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等の单一金属アルコキシド又は $La[Al(iso-OC_3H_7)_4]_3$ 、 $Mg[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Mg[Al(sec-OC_4H_9)_4]_2$ 、 $Ni[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Ba[Zr_2(C_2H_5)_9]_2$ 、 $(OC_3H_7)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等の二

金属アルコキシド若しくは多金属アルコキシドである。  
【0013】本発明による被覆を有する蛍光粒子(1)の製法は、金属アルコキシド又はポリシラザン等のセラミック前駆体を有機溶媒中に溶解してゾルを形成する工程と、粒状の蛍光物質にゾルを噴霧して、蛍光物質の表面に金属アルコキシド又はセラミック前駆体の被膜を形成する工程と、例えば120～160°Cの温度範囲で被膜を焼成して蛍光物質の表面にガラス又はセラミックから成る被覆層(2)を形成する工程とを含む。

【0014】本発明の実施の形態では、メタロキサン(metaloxane)結合を主体として被覆層(2)を形成する工程、ゲル状のシロキサン(siloxane)結合を主体として被覆層(2)を形成する工程、金属アルコキシドにゾル-ゲル法を施してポリメタロキサンから成る被覆層(2)を形成する工程、金属アルコキシド又は金属アルコキシドを含有する溶液をゾル-ゲル法により加水分解重合してポリメタロキサンから成る被覆層(2)を形成する工程を含んでもよい。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明による被覆層を有する蛍光粒子及びその製法の実施の形態を図1及び図2について説明する。

【0016】図1に示すように、本発明による蛍光粒子(1)は、光透過性を有するガラス又はセラミックから成り且つ略全表面にわたり形成された被覆層(2)を有する。ガラスは、例えばポリメタロキサンであり、セラミックは窒素珪素系セラミックである。ポリメタロキサンは、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等の単一金属アルコキシド又は $La[Al(iso-OC_3H_7)_4]_3$ 、 $Mg[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Mg[Al(sec-OC_4H_9)_4]_2$ 、 $Ni[Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Ba[Zr_2(C_2H_5)_9]_2$ 、 $(OC_3H_7)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等の二金属アルコキシド若しくは多金属アルコキシドである金属アルコキシドから形成される。蛍光粒子(1)には付活剤としてCe(セリウム)を約6mol%添加したYAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット、化学式 $Y_3Al_5O_{12}$ 、励起波長のピーク約450nm、発光波長のピーク約540nmの黄緑色光)を用いる。

【0017】被覆層(2)に被覆された蛍光粒子(1)は、耐環境性及び耐紫外線性を備えている。被覆層(2)は、発光ダイオードチップ(12)から生ずる近紫外線光が比較的長時間照射され温度上昇が生じても、発光ダイオードチップ(12)からの発光を減衰させる黄変・着色が発生しない。本発明による蛍光粒子(1)は、図3に示す保護樹脂(7)又は封止樹脂(8)中に混入すると、365nm～550nmの光波長で発光する窒化ガリウム系半導体発光素子半導体発光素子(2)の光を受光して波長変換することができる。封止樹脂(8)は耐紫外線特性にあまり優れていないエポキシ系樹脂から成るが、蛍光粒子(1)により波長変換されれば、封止樹脂(8)の黄変・着色も良好に防止され、耐環境性を維持しより長期間の寿命を有する。

【0018】本発明による被覆を有する蛍光粒子(1)を製造する際に、図2に示す流動層型コーティング装置(10)を準備する。流動層型コーティング装置(10)は、円筒状のバレル(11)を備え、バレル(11)の底部及び上部にそれぞれガス流入口(17)及びガス流出口(13)が設けらる。ガス流入口(17)の上方には通気性の金網(スクリーン)により形成されたテーブル(14)が設けられ、テーブル(14)上に蛍光粒子(1)が配置される。テーブル(14)の上方には供給管(16)に接続されたノズル(15)が設けられる。

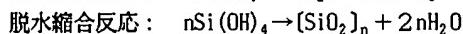
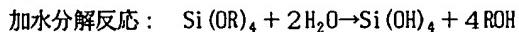
【0019】被覆層(2)を形成する際に、金属アルコキシド又はポリシラザン等のセラミック前駆体を有機溶媒中に溶解してゾルを形成した後、ゾルを供給管(16)及びノズル(15)を通じて蛍光粒子(1)上に噴霧する。粒状の蛍光粒子(1)の全表面に均一にゾルの粒子が付着するよう、ガス流入口(17)からアルゴン等の不活性ガスをバレル(11)内に供給してテーブル(14)を通じて蛍光粒子(1)を上方に浮遊させる。バレル(11)内が常温以下の低温であれば不活性ガスの代わりに空気を使用してもよい。その後、蛍光粒子(1)の表面に付着したゾルを乾燥させて、例えば120～160°Cの温度範囲で被膜を焼成する。このように、ゾル-ゲル法を施し加水分解重合してメタロキサン(metaloxane)結合又はゲル状のシロキサン(siloxane)結合を主体として低温でガラス化又はセラミック化してガラス又はセラミックから成る非晶質金属酸化物の被覆層(2)を蛍光粒子(1)の表面に形成することができる。被覆層(2)は、ポリメタロキサン又は窒素珪素系セラミックから成る。

【0020】金属アルコキシド、セラミック前駆体若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾル-ゲル法により加水分解重合して成る溶液又はこれらの組み合わせを出発原料とする塗布型ガラス材料又はセラミック前駆体(ペルヒドロポリシラザン等)等から成る出発材料から成る。塗布型の出発材料は、通常は液状であるが、空気中又は酸素雰囲気中で加熱すると成分の分解又は酸素の吸収により金属酸化物のメタロキサン(metaloxane)結合を主体とする透明な固体ガラス層を生成する。例えば、成分の分解又は酸素の吸収により $SiO_2$ (酸化珪素)のシロキサン(siloxane)結合を主体とした透明な固体ガラス層を生成する。

【0021】ゾルがゲル体に変化する際に、ゾル粒子同士はシロキサン結合を行いゲル体の骨格構造を形成する。更に、得られたガラスゲル膜を焼成して、ゾル粒子同士のシロキサン結合の数を増加し、低温焼成で強度の強い多孔質のガラスゲル被膜を得ることができる。メタロキサンは、一般式:  $M(OR)_n$ で表され、Mは珪素(Si)、アルミニウム(Al)又は亜鉛(Zn)から成る群から選ばれた少なくとも一種の金属、Rは同種又は異種の炭素数1～22の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、nは金属の原子価に相当する数をいう。

【0022】ゾル-ゲル法では、出発物質としてのアル

コキシド等の金属化合物、金属の有機化合物又は無機化合物の溶液を加水分解、重縮合させゾルを形成した後、反応を更に進めてゲル化した反応物を加水分解することにより固体の金属酸化物が得られる。シリカガラス膜のソル-ゲル法の成形過程では、金属酸化物として珪素のアルコキシド、例えばテトラエトキシシランを用いる場合、アルコキシドをアルコール等の溶媒に溶解し、酸及び水を少量加えて溶液中で下記の反応式によりゾルが形成される。



【0023】本発明では、光透過性を有するガラス又はセラミックから成る被覆層(2)が蛍光粒子(1)の略全表面にわたり形成されるが、完全に全表面に被覆層(2)が形成されることを必要とせず、製造工程上で蛍光粒子(1)の表面を覆わない開口部が部分的に被覆層(2)に形成されてもよい。

#### 【0024】

【発明の効果】前記のように、本発明では、耐環境性及

び耐紫外線性を備えている蛍光粒子は長期間劣化せず安定して光の波長変換を行うことができる。また、光透過性の樹脂又はガラス中に混入することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による被覆層を有する蛍光粒子の断面図

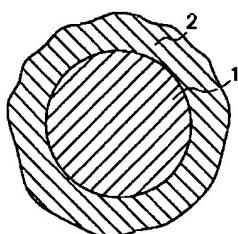
【図2】 流動層型コーティング装置の断面図

【図3】 従来の発光ダイオード装置の断面図

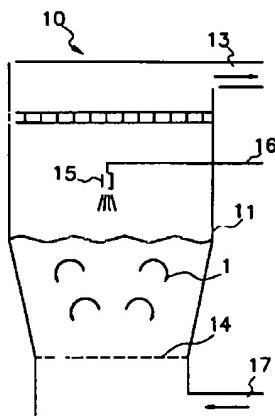
#### 【符号の説明】

(1) · · 蛍光粒子、 (2) · · 被覆層、 (3) · · 第一の外部端子、 (3a) · · 四部、 (3b) · · 底部、 (3c) · · 側壁、 (4) · · 第二の外部端子、 (5) · · 第一のリード細線、 (6) · · 第二のリード細線、 (8) · · 被覆体(封止樹脂)、 (9a, 9b) · · 上端部、 (10) · · 流動層型コーティング装置、 (11) · · バレル、 (12) · · 半導体発光素子(発光ダイオードチップ)、 (13) · · ガス出口、 (14) · · テープル、 (15) · · ノズル、 (16) · · 供給管、 (17) · · ガス流入口、 (20) · · 発光ダイオード装置(発光半導体装置)、

【図1】



【図2】



【図3】

